



Síntesis, caracterización y estudio de la actividad fotocatalítica de sistemas basados en el óxido de zinc (ZnO)

PABLO GIL VILLANUEVA

**Directores: Dra. Ana Iglesias Juez
Dr. Marcos Fernández García**

Tutor: Dr. David Tudela Moreno



**Instituto de Catálisis y Petroleoquímica
Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Madrid, 2013**

ÍNDICE

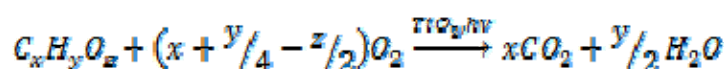
1. Introducción.....	3
1.1. Fotocatálisis heterogénea	4
1.2. Fotocatalizadores	5
2. Síntesis, Caracterización y Medida de Actividad	8
2.1. Síntesis.....	8
2.1.1. Materiales empleados	10
2.1.2. Metodología de síntesis.....	10
2.2. Técnicas de caracterización	11
2.2.1. Isotermas de adsorción de N ₂	11
2.2.2. Difracción de Rayos X (XRD).....	12
2.2.3. Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	13
2.2.4. Espectroscopia Raman.....	14
2.2.5. Fotoemisión de Rayos X (XPS).....	15
2.2.6. Espectroscopia Ultravioleta-Visible	17
2.3 Medidas de la actividad fotocatalítica.....	18
2.3.1. Metodología.....	19
3. Resultados y Discusión	21
3.1. Caracterización de los fotocatalizadores.....	21
3.1.1. Isotermas de adsorción de N ₂	21
3.1.2. Difracción de Rayos X (XRD).....	22
3.1.3. Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	25
3.1.4. Espectroscopia Raman.....	27
3.1.5. Fotoemisión de Rayos X (XPS).....	29
3.1.6. Espectroscopia Ultravioleta-Visible	31
3.2. Actividad Fotocatalítica	32
4. Conclusiones	34
5. Referencias Bibliográficas.....	35

1. Introducción

La contaminación atmosférica es uno de los mayores problemas actuales debido a la actividad industrial lo que ha provocado, un endurecimiento de las leyes para prevenir y disminuir las emisiones de los contaminantes.

Uno de los contaminantes mayoritarios en la atmósfera es el grupo de los compuestos orgánicos volátiles (VOCs)¹, que agrupa todas las moléculas orgánicas que se emiten en fase gas a la atmósfera, incluidas aquellas que en condiciones normales de presión y temperatura son de sustancias líquidas o sólidas. Alguno de los compuestos que forman parte de este grupo son isopropanol, tolueno y benceno. Los VOCs se producen principalmente como resultado de la actividad humana como la combustión incompleta de la gasolina y la evaporación de combustibles de ciertas industrias (siderúrgica, alimentaria, farmacéutica, de plásticos y de pinturas) provocando daños sobre la salud y contribuyendo al efecto invernadero y al smog fotoquímico.

Debido al aumento en el número de emisiones y a las restricciones legislativas se han desarrollado diversos métodos para la eliminación de los VOCs, existiendo dos grupos: destructivos y no destructivos. En los procesos no destructivos, los VOCs se retienen, como ocurre en la adsorción, pero no se transforman para su posterior eliminación. Mientras que en los métodos destructivos, los VOCs se transforman en un compuesto inerte o menos tóxico que el de partida. Entre estos últimos, el proceso más importante es la oxidación catalítica. Actualmente, se utilizan las tecnologías avanzadas de oxidación (AOTs) que se basan en la generación de radicales hidroxilo (OH^\bullet) que provocan la mineralización completa del contaminante, al ser especies fuertemente oxidantes, siguiendo esta reacción general:



1.1. Fotocatálisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea² es una de las AOTs y se puede definir como un proceso químico en el que un fotocatalizador sólido, generalmente un semiconductor de banda ancha, tras la absorción de luz con una longitud de onda adecuada, cataliza una reacción en fase líquida o gas.

La irradiación del semiconductor con luz cuya energía sea igual o superior al band gap provoca la excitación de los electrones a la banda de conducción generando huecos positivos en la banda de valencia. Los pares electrón-hueco creados, cuya vida media es de nanosegundos, pueden seguir distintos procesos como se demuestra en la Figura 1.

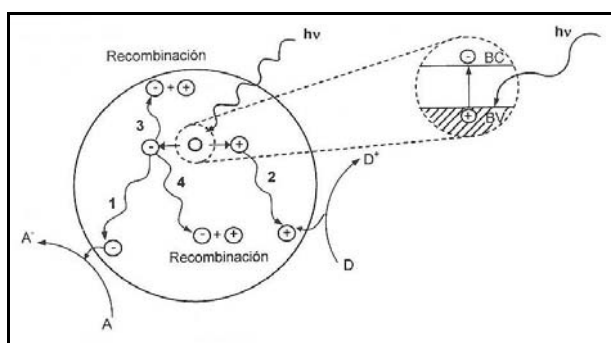


Figura 1. Representación esquemática de los procesos que tienen lugar en un semiconductor bajo iluminación²

Así, las cargas pueden migrar a la superficie del semiconductor y donar electrones a una especie aceptora, reduciéndola (proceso 1), mientras que los huecos pueden combinarse con electrones de una especie dadora, oxidándola (proceso 2). De esta manera, el proceso fotocatalítico consiste en la aceleración de una reacción de oxidación-reducción por parte del semiconductor siempre que los potenciales redox sean adecuados. En competencia con esta reacción, existe la recombinación de los huecos y los electrones liberándose energía en forma de radiación o calor, esto puede

ocurrir tanto en la superficie (proceso 3) como en el interior de la partícula del semiconductor (proceso 4).

1.2. Fotocatalizadores

Los fotocatalizadores son semiconductores con un tamaño de partícula nanométrico comprendido entre 1 y 20 nm, y con unas propiedades químicas y electrónicas tales como una alta relación superficie/volumen, así como la capacidad para modificar la energía de *bandgap* mediante el tamaño de partícula, lo que es muy útil en reacciones fotocatalíticas.

El fotocatalizador más usado es el TiO_2 ya que presenta una alta actividad con diversos compuestos y también es estable frente a la corrosión³. Por otro lado, presenta un inconveniente al tener un band gap que corresponde al ultravioleta cercano, de manera que absorbe sólo una pequeña parte del espectro solar.

Una de las alternativas al TiO_2 es el ZnO ya que su *bandgap* es similar (3.37 eV)^{4,5} y mantiene una alta actividad pero con un coste inferior. El óxido de zinc es un semiconductor tipo II-VI (tipo n) con una gran energía de enlace del excitón (60 meV) a temperatura ambiente. A esta temperatura, su estructura cristalina más estable es la wurtzita (Figura 2). Esta estructura pertenece al grupo espacial es el $P6_3mc$ en el sistema hexagonal y se caracteriza por la falta de un centro de simetría y por presentar los siguientes parámetros.

$a = b = 3.242$	$\alpha = \beta = 90$
$c = 5.176$	$\gamma = 120$

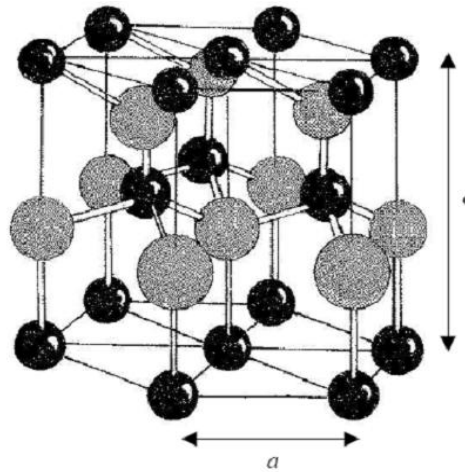


Figura 2. Representación de la estructura wurtzita hexagonal de ZnO

En la imagen anterior se representa los zinc en bolas negras y al oxígeno en bolas grises. Como se puede observar, las bases del prisma hexagonal sólo están formadas por zinc con lo que son las caras polares de nuestros catalizadores. Mientras que las caras del prisma contienen oxígeno y zinc siendo las caras no polares. La presencia de ambas caras en los óxidos de zinc es determinante para su actividad fotocatalítica.

Por su *bandgap* y su gran acoplamiento electromecánico hace que tenga buenas propiedades piezoeléctricas y diversas aplicaciones como semiconductores⁶, transistores de efecto de campo⁷, fotodetectores⁸, diodos láser⁹, sensores de gas¹⁰, electrodos transparentes¹¹, y células para la recolección de luz solar¹².

Como ya se ha comentado, este trabajo se va a centrar en la fotocatálisis del ZnO, la cual ha sido estudiada durante muchos trabajos experimentales, tratando de relacionar la actividad fotocatalítica del ZnO con sus propiedades químicas, estructurales y morfológicas. A pesar de tantos estudios, no se ha obtenido ninguna correlación universal con respecto al tamaño y al área superficial de las nanopartículas. Sin embargo, sí que existen estudios que han abordado el tema de la morfología y la presencia de caras polares y apolares en la superficie. Por un lado, McLaren y colaboradores¹³ han demostrado que una mayor proporción de las superficies polares, es decir, de nanopartículas hexagonales, muestran una mayor actividad fotocatalítica hacia la descomposición del azul de metileno, concordando con los resultados de Li

para la N-formilación de anilina¹⁴. Además, estos trabajos plantean que la cara polar (0001) es la responsable de la alta actividad catalítica ya que tiene una alta energía superficial, respaldado por el estudio de Xu en la degradación de fenol¹⁵. Sin embargo, estos y otros autores también especulan sobre la importancia de las vacantes de oxígeno superficiales en la actividad del ZnO. Por otro lado, Kislov y colaboradores¹⁶ han demostrado que las caras apolares presentan una mayor actividad fotoquímica para la degradación del colorante naranja de metilo.

En este trabajo se estudia la actividad fotocatalítica del ZnO para la fotooxidación del isopropanol en fase gaseosa, la cual depende de sus propiedades electrónicas y estructurales como el tamaño de sus cristales, el área de superficie específica, la forma de las partículas, los defectos estructurales y la relación entre las caras polares y apolares expuestas en la superficie, como se demuestra en el trabajo de Kulkarni y Wachs¹⁷ en el que se convierte selectivamente el isopropanol en acetona a través de la deshidrogenación.

Para esto se plantearon los siguientes objetivos específicos:

1. Sintetizar diversos cristales de óxido de zinc por el método de microemulsión inversa.
2. Estudiar los efectos producidos por utilizar fases polares distintas, así como por la variación de la relación entre fase polar y el surfactante, en su morfología y sus propiedades estructurales.
3. Caracterizar los catalizadores obtenidos mediante diferentes técnicas fisicoquímicas para obtener información sobre las propiedades electrónicas, morfológicas y estructurales.
4. Realizar el estudio de la actividad fotocatalítica para la eliminación de compuestos orgánicos y establecer su relación con las propiedades de los sólidos.

2. Síntesis, Caracterización y Medida de Actividad

En este capítulo se va a describir el método y proceso de síntesis empleados en la obtención de los catalizadores, así como las técnicas de caracterización utilizadas para el estudio de las propiedades de los materiales y los equipos experimentales de análisis. A continuación, se describe el sistema reactivo empleado y la metodología para las medidas de actividad fotocatalítica de la reacción de isopropanol.

2.1. Síntesis

Todos los catalizadores recogidos en este trabajo se han sintetizado por el método de microemulsión inversa que se describe a continuación.

El término microemulsión¹⁸ fue empleado por primera vez por el químico inglés J.H. Schulman, quien lo definió como una mezcla estable formada por dos componentes inmiscibles entre sí, como agua y aceite. Una microemulsión es un sistema termodinámicamente estable, isotrópico y ópticamente transparente, formado por una fase polar, una fase orgánica y una sustancia anfifílica (surfactante). Estas mezclas, homogéneas macroscópicamente, son soluciones heterogéneas a nivel molecular y su estructura viene dada por la relación existente entre los distintos constituyentes de la microemulsión. En este trabajo realizamos una microemulsión inversa donde es mayor la concentración de la fase orgánica que la de la fase polar, obteniendo pequeñas micelas de fase polar, con tamaño nanométrico, cubiertas por una monocapa de moléculas de surfactante y dispersas en la fase orgánica (Figura 3). La microemulsión es una suspensión muy estable gracias a la presencia de un cosurfactante, que suele ser un alcohol, ya que reduce las interacciones entre moléculas vecinas del mismo carácter.

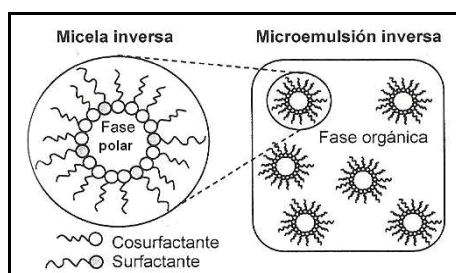


Figura 3. Representación esquemática de una micela inversa y de la microemulsión inversa³

En este trabajo se llevará a cabo la síntesis de nanopartículas utilizando dos microemulsiones, una conteniendo el precursor y otra el agente precipitante, respectivamente. La adición de esta última a la primera, conduce a la precipitación del sólido, óxido fotocatalizador, que se separará a través de diversos tratamientos de centrifugado y lavado con agua y metanol y posterior secado.

Este tipo de síntesis es muy utilizado para la formación de nanopartículas porque se controla su tamaño de partícula y se obtienen nanopartículas con una estrecha distribución de tamaños. Esto se consigue gracias al control del tamaño de las micelas, que actúan como microrreactores, que está afectado por el tipo de surfactante utilizado, por la fase polar usada y por la relación agua/surfactante empleada. En este trabajo se variaron dos de los parámetros que afectan al tamaño de las micelas de la microemulsión.

Por un lado, se varió la naturaleza de la fase polar empleando dos disolventes diferentes: agua y metanol. De esta forma, se sintetizaron dos series distintas, aquí llamadas A y B, para agua y metanol, respectivamente. Esta variación en la fase polar afectará al tamaño de las micelas de la microemulsión que a su vez afecta al tamaño de partícula de los fotocatalizadores.

Para cada serie, se varió el parámetro W que se refiere a la relación existente entre la fase polar y el surfactante. Todas las muestras se han sintetizado empleando una cantidad constante de 50ml para la fase polar, independientemente de la serie a la que pertenezcan, variando únicamente la proporción de surfactante. Este parámetro va a afectar al tamaño de partícula,¹⁹ ya que al aumentar dicho parámetro se disminuye la cantidad de surfactante, provocando un mayor tamaño de micelas.

2.1.1. Materiales empleados

Los materiales empleados para la síntesis se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Reactivos utilizados en la síntesis

Materiales Empleados	Proveedor
Agua destilada (MiliQ)	
Hidróxido de tetrametilamonio (TMAH) (99.9999%)	Alfa Aesar
n-Heptano (99%)	Scharlau
1-hexanol (98%)	Sigma-Aldrich
metanol (99,5%)	Panreac
nitrato de zinc hexahidratado (99%)	Sigma-Aldrich
Tritón X-100	Sigma-Aldrich

2.1.2. Metodología de síntesis

Se preparan dos erlenmeyers que contengan la fase orgánica, n-heptano, con el surfactante, tritón X-100, y cosurfactante, 1-hexanol. La cantidad de fase orgánica es constante en ambas series (427ml); sin embargo, la del surfactante y cosurfactante depende del parámetro W. Se deja durante media hora en agitación cada erlenmeyer. Mientras tanto, se preparan dos matraces de 50ml; uno contiene la disolución 1M del precursor del óxido, nitrato de zinc hexahidratado, en fase polar y el otro la disolución 2M del agente precipitante, TMAH, en fase polar. La fase polar, como ya se ha dicho anteriormente, será agua para la serie A y metanol para la serie B; sin embargo, la cantidad del precursor siempre es de 14'87g y del agente precipitante es de 36'4g para

que esté en exceso. Una vez preparados ambos matraces se añade cada disolución a uno de los erlenmeyers que contienen la fase orgánica, obteniendo en el erlenmeyer número 1 (E1) la microemulsión del precursor del óxido de zinc y en el número 2 (E2) la microemulsión del agente precipitante o base y se dejan agitando durante una hora para que se forme homogéneamente la microemulsión inversa. Al finalizar este periodo de tiempo se añade lentamente la microemulsión E2 a la E1 y se agita magnéticamente durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, el óxido de zinc ha precipitado y se pasa al tratamiento de separación y lavado. Este tratamiento consiste en centrifugar y realizar diversos lavados sucesivos, alternando agua y metanol, para purificar las muestras. Para finalizar, se deja secar a temperatura ambiente y se introduce en la estufa durante doce horas a 110 °C.

2.2. Técnicas de Caracterización

2.2.1. Isotermas de adsorción de N₂

Las isotermas de adsorción de N₂ proporcionan información sobre el área superficial y la estructura porosa de los sólidos. Existen hasta seis tipos de isotermas pero en este trabajo sólo se estudia la isoterma tipo IV, cuyo patrón se representa en la Figura 4, ya que todos los catalizadores sintetizados son materiales mesoporosos cuyo tamaño de poro está entre 2 y 50 nm.

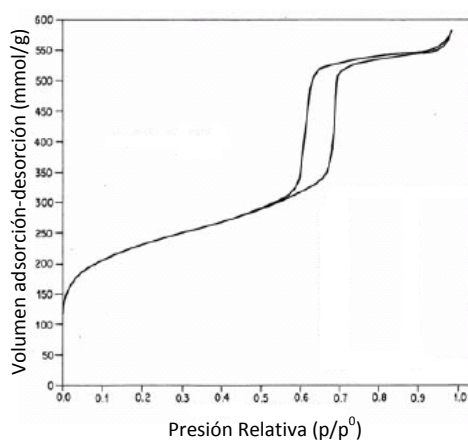


Figura 4. Isotherma de adsorción-desorción de N₂ a 77K tipo IV con histéresis

Para obtener una estimación razonable del área superficial (Área BET)²⁰ se utiliza el método BET, propuesto por Brunauer, Emmett y Teller, que relaciona el volumen de gas adsorbido a una determinada presión parcial con el volumen adsorbido en una monocapa según la ecuación:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m} + \frac{(c - 1) P}{V_m c P_0}$$

Donde P es la presión de equilibrio, P₀ es la presión de saturación de vapor, V es el volumen de gas adsorbido a una presión relativa P/ P₀, V_m es el volumen adsorbido por la monocapa y c es una constante relacionada con el calor de adsorción. Este método sólo se puede aplicar en un rango limitado que se ajusta a una recta en la representación de P/ V(P₀-P) frente a P/ P₀.

Los experimentos de adsorción/desorción de nitrógeno se realizaron utilizando un aparato Micromeritis 2100.

2.2.2. Difracción de Rayos X (XRD)

La difracción de rayos X aporta información sobre la estructura cristalina que tienen nuestros compuestos y permite estimar su tamaño de partícula.

Esta técnica se basa en la disposición periódica de los átomos en un cristal, así como el hecho de que las distancias de repetición sean del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos X, por lo que un sólido cristalino se comporta como una red de difracción para este tipo de ondas. Una manera de interpretar el proceso de difracción es por la ley de Bragg²¹:

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$$

Donde d_{hkl} es el espaciado interplanar de la familia de planos con índice de Miller (hkl), θ es el ángulo que forma el haz difractado con los planos y λ es la longitud de onda de radiación.

El patrón de difracción o difractograma de una muestra policristalina consiste en una serie de líneas o picos de difracción a distintos valores de 2θ ; cada uno de ellos corresponde al espaciado de una familia de planos y estos espaciados son característicos de cada estructura cristalina, por lo que cada sustancia produce un patrón de difracción de rayos X único.

Además, con esta técnica se puede conocer el tamaño de los cristales utilizando la ecuación de Scherrer:

$$t = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Donde t es el tamaño del cristal, K es un factor del cristal el cual siempre vale 0'9 ya que se consideran cristales esféricos, β es la anchura del pico experimental y θ es el ángulo de difracción.

Para las medidas de difracción de rayos X se utilizó un difractómetro Siemens D-501, usando excitación Cu K-alpha (con Filtro de Ni). Se realizaron espectros con un paso de 0,02 grados en el intervalo $10 < 2\theta < 90$ grados, con tiempo de medida de un segundo por punto.

2.2.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM)²² es una técnica muy útil para obtener información morfológica y estructural de las nanopartículas, aunque debe tenerse en cuenta que en la imagen sólo aparece representada una pequeña zona del sólido que puede no ser representativa del material en estudio.

Esta técnica consiste en focalizar un haz de electrones mediante dos lentes condensadoras sobre una muestra, los electrones que la atraviesan son recogidos y focalizados para formar la primera imagen, la cual será aumentada con lentes proyectoras. La imagen final se recoge en una pantalla fluorescente que se visualiza por una cámara digital.

Para la microscopía TEM se empleó un microscopio electrónico de transmisión JEOL 2100F, resolución 0.19 nm acoplado a un espectrómetro de rayos X de energía dispersiva (EDXS) INCA x-sight de Oxford Instruments. Las muestras en polvo se dispersaron en etanol y se depositaron en una rejilla de cobre con un polímero orgánico.

2.2.4. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una herramienta útil en la caracterización de sólidos, pues aporta información no sólo sobre la simetría del sistema, sino también sobre efectos relacionados con el tamaño de partícula y la presencia de defectos.

Los espectros Raman²³ tienen su origen en la polarización electrónica causada por una luz monocromática (láser) provocando transiciones vibracionales siendo sólo activas las que suponen una modificación de la polarizabilidad de los enlaces.

Al irradiar una sustancia con luz monocromática, la mayoría de la dispersión de luz se produce de forma elástica, es decir, no existe intercambio energético neto entre la radiación y la muestra con lo que la luz dispersada tiene la misma longitud de onda que la incidente, a este fenómeno se le conoce como dispersión Rayleigh. Sin embargo, una pequeña parte de la luz incidente produce un cambio en el estado vibracional del sistema provocando un cambio en la longitud de onda de la luz dispersada. Este segundo fenómeno se le conoce como dispersión Raman y se divide en dos: la dispersión Stokes, en el que el estado vibracional final es más energético, y la anti-Stokes, en el que estado vibracional final es menos energético (Figura 5). Sabiendo que la población de los niveles vibracionales sigue la distribución de Maxwell-Boltzmann, la dispersión Stokes es más probable que la anti-Stokes.

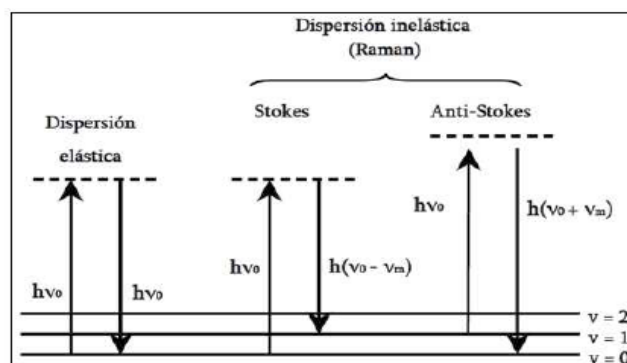


Figura 5. Transiciones entre niveles energéticos en dispersiones Rayleigh y Raman.

ν_0 : frecuencia de excitación; ν_m : frecuencia vibracional²⁴

El espectro Raman se representa como intensidad frente a desplazamiento Raman, siendo este la diferencia entre el número de onda de la luz dispersa y la de excitación. Dado que existe una mayor probabilidad de identificar desplazamientos en la zona Stokes a temperaturas moderadas y que proporcionan la misma información, generalmente ésta es la utilizada.

Para la determinación de los espectros Raman se utilizó un espectrómetro Horiba Hi-320 Jobyn-Ybon usando como fuente de excitación un láser rojo ($636,4 \text{ cm}^{-1}$) y una resolución nominal de 2 cm^{-1} .

2.2.5. Fotoemisión de Rayos X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X se emplea para determinar el estado químico así como la composición superficial de los catalizadores sólidos y sus posibles defectos estructurales.

Esta técnica se basa en el análisis de la distribución de energía de los electrones emitidos desde la superficie de un sólido, presentando energías características propias que dependen de los tipos de átomos que hay en la superficie y de las interacciones electrónicas que existen entre ellos.

En la espectroscopia XPS,²⁵ los fotones procedentes de la fuente de excitación transfieren su energía a electrones de niveles profundos de los átomos sobre los que inciden, emitiéndose fuera del átomo desde su nivel original. La radiación empleada para la fotoexcitación de los electrones de niveles internos requiere fotones con una energía típica de rayos X, monocromática y de energía conocida, de forma que registrando la distribución de energía de los electrones emitidos se puede obtener el espectro de emisión fotoelectrónica. La radiación puede penetrar en la materia de 1 a 10 μm , pero los electrones arrancados a esa profundidad disipan su energía mediante colisiones inelásticas. La mayoría de los electrones que salen del sólido son aquellos que no han perdido energía cinética en choques con otros electrones o átomos. Estos electrones poseen recorridos libres entre 0,5 y 4 nm, por lo que la espectroscopia fotoelectrónica tiene un carácter eminentemente superficial, proporcionando información química de las 5-10 primeras capas del sólido.

El espectro de XPS es la representación del número de electrones detectados en un intervalo de energías frente a su energía cinética. Las variaciones de energía de enlace de un elemento, respecto a su estado no combinado, se deben a las diferencias en el potencial químico y en la polaridad de los compuestos, por lo que se pueden usar para identificar el estado químico de los elementos a analizar, pues cada elemento tiene un conjunto de energías de enlace características.

Los espectros correspondientes a esta técnica, se obtuvieron con un sistema de análisis de espectroscopía de fotoelectrones SPECS GmbH con sistema UHV y un analizador de energía PHOIBOS 150 9MCD. La fuente de rayos X es de aluminio no monocromático, con una potencia de 200 W y un potencial electrónico de 12 kV. Los espectros se adquirieron usando *flood gun* con una energía de 5 V y un paso de energía de 25 eV en la región 1s del oxígeno, que es la región estudiada.

2.2.6. Espectroscopia Ultravioleta-Visible

En la espectroscopia ultravioleta-visible (UV-vis) se observan transiciones entre estados electrónicos y, en este caso, al tratarse de semiconductores, se ve la transición de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción. Por lo tanto, se puede emplear para calcular el *bandgap* de estos compuestos.

Dentro de este tipo de espectroscopia, la técnica que se ha utilizado es la de la reflectancia difusa. Ésta se define como la fracción de la radiación incidente que es reflejada en todas direcciones por la muestra.

Los espectros se obtienen generalmente como tanto por ciento de reflectancia frente a la longitud de onda, fijando como 100% de reflectancia la obtenida para una muestra de referencia que es BaSO₄ ya que no absorbe luz en el rango de longitudes de onda utilizado.

Desde estos espectros se estima el *bandgap* de un semiconductor por la relación existente entre este parámetro y el coeficiente de absorción cuya fórmula es:

$$\alpha = -\ln R$$

Donde α es el coeficiente de absorción y R es la reflectancia medida. El coeficiente de absorción se puede expresar como:

$$\alpha = \frac{B(h\nu - E_g)^F}{h\nu}$$

Donde $h\nu$ es la energía del fotón, E_g es el *bandgap* y B es la constante de absorción de la transición que depende del tipo de transición, en el caso del ZnO es una transición directa y por ello toma el valor de 2.²⁶ El cálculo del *bandgap* se hace por la extrapolación de la recta al representar $(\alpha h\nu)^{1/F}$ frente a $h\nu$ donde el corte con el eje x corresponde al valor del *bandgap* como se ve en la Figura 6.

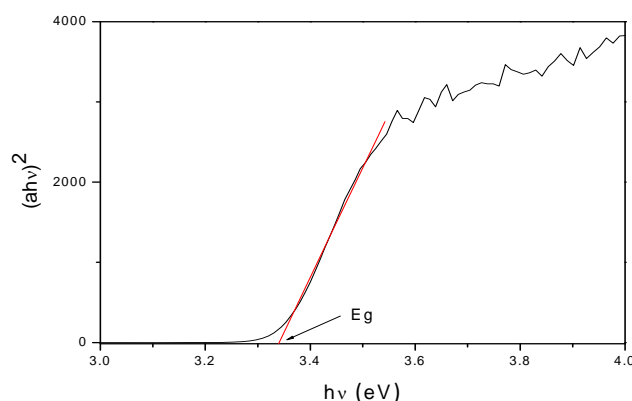


Figura 6. Representación del cálculo del bandgap

Los espectros de UV-visible se obtuvieron con un equipo Shimadzu UV-2100, equipado con esfera de integración para sólidos y resolución nominal de 1 nm.

2.3. Medidas de la actividad fotocatalítica

Para evaluar la actividad fotocatalítica de las muestras preparadas se estudió su comportamiento en la fotooxidación de isopropanol en fase gaseosa bajo irradiación UV.

Para realizar estas pruebas de actividad fotocatalítica se usó un sistema de reacción en el que se utiliza un fotorreactor anular de flujo continuo constituido por dos tubos concéntricos de vidrio de Pyrex externamente iluminados por cuatro lámparas UV (Sylvania 6WF6WBLT-65), cuyo pico de emisión es a 365 nm, que están situadas de forma simétrica alrededor del reactor en el interior de una caja cuyo revestimiento es reflectante para aprovechar el máximo la intensidad de la luz, Figura 7.

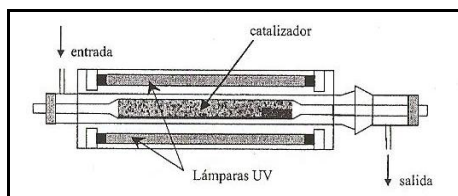


Figura 7. Esquema del sistema reactor-lámpara

En el tubo interior se extiende una suspensión del material en etanol y tras dejarlo secar a temperatura ambiente, el catalizador forma una capa relativamente uniforme, empleando una masa de catalizador aproximada a los 40 mg, que ha sido calculada mediante la diferencia en la pesada del tubo antes y después de su recubrimiento.

La mezcla de reacción, que fluye a través del espacio comprendido entre los dos tubos concéntricos, tiene un flujo total de $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ y consiste en: N_2 80%, O_2 20%, humedad 80% y 1000 ppm de isopropanol. El caudal de los gases se controla por controladores de flujo máscicos Brokhost, mientras que el isopropanol se introduce burbujeando N_2 en un recipiente a temperatura controlada en el que se establece el equilibrio líquido-gas, alcanzándose la saturación del gas portador con el compuesto orgánico.

El análisis de la corriente de salida se llevó a cabo mediante cromatografía de gases, utilizando un sistema on-line (Agilent GC 6890) equipado con un detector TCD (columna HPPLLOT-Q) donde se cuantificarán los compuestos inorgánicos y con un detector FID (columna HP-Innowax) para los compuestos orgánicos.

2.3.1. Metodología

1. Dispersar el fotocatalizador en etanol con la ayuda del ultrasonidos.
2. Dejar pasar la mezcla de reacción por bypass para su estabilización iniciando la secuencia de análisis.
3. Pintar la parte exterior del tubo interior con la disolución del paso 1, hasta tener un peso aproximado a los 40mg y una superficie homogénea una vez que se haya evaporado el etanol.
4. Fluir la mezcla de reacción a través del reactor para que tenga lugar los procesos de adsorción-desorción.
5. Encender las lámparas dando lugar a la reacción una vez se haya alcanzado el equilibrio.

6. Apagar la luz cuando las concentraciones de los compuestos se mantengan constantes, alcanzando el estado estacionario, dando por finalizada la reacción.
7. Pasar la mezcla de reacción por bypass, para comprobar la estabilidad en la concentración de gases antes y después de reacción. La concentración inicial de reactantes se calcula con el valor promedio de los dos bypass.

3. Resultados y Discusión

En este capítulo se presentan los resultados más importantes de la caracterización físico-química y de la medida de la actividad fotocatalítica de los catalizadores sintetizados. Además, se relacionará los parámetros de la actividad con la morfología y las propiedades estructurales.

En la Tabla 2 se resumen todos los catalizadores sintetizados y su nomenclatura durante este trabajo.

Tabla 2. Nomenclatura de los catalizadores

Fase Polar	W	Nomenclatura
Agua	0.3	A0.3
Agua	0.6	A0.6
Agua	1.2	A1.2
Metanol	0.3	B0.3
Metanol	0.6	B0.6
Metanol	0.9	B0.9
Metanol	1.2	B1.2

3.1. Caracterización de los fotocatalizadores

3.1.1. Isotermas de adsorción de N₂

En la Tabla 3 se presenta los valores del área BET que han sido calculados por el método definido en el apartado 2.2.1.

Tabla 3. Área BET de las muestras

Muestras	Área BET (m²g⁻¹)
<i>A0.3</i>	35
<i>A0.6</i>	25
<i>A1.2</i>	23
<i>B0.3</i>	38
<i>B0.6</i>	40
<i>B0.9</i>	47
<i>B1.2</i>	46

La serie A se caracteriza por disminuir su área BET al aumentar el parámetro W; es decir, al disminuir la cantidad de surfactante utilizada en la síntesis, el tamaño de las nanopartículas aumenta. La presencia de menos surfactante, que es el encargado de realizar las micelas, daría lugar a la formación de un mayor número de éstas, por lo que serán de mayor tamaño y conducirán a la obtención de nanopartículas más grandes, reduciendo así su valor de área BET.

La serie B se caracteriza por aumentar el valor del área BET al aumentar el parámetro W, es decir, al contrario de lo que ocurría en la serie A. La menor cohesión entre las moléculas de metanol y su mayor adhesión al surfactante, con respecto a las que presenta el agua, podría facilitar la formación de micelas más pequeñas pese a disminuir la cantidad de surfactante.

3.1.2. Difracción de Rayos X (XRD)

En las Figura 8 y Figura 9, se muestran los patrones de difracción de rayos X de las muestras sintetizadas en este trabajo. Para el tratamiento de estos datos he utilizado el programa *X'Pert HighScore Plus*, versión 2.2.1 y el programa *Origin 7.0*, versión 7E.

En los patrones de difracción se observa que todas las muestras sintetizadas presentan máximos de difracción asignables únicamente a la estructura de wurtzita, que es la

característica del ZnO, como ya se comentó en el apartado 1.2. Sin embargo, en ambas serie también se observa una pequeña contribución a 33° que corresponde a una fase minoritaria asignable a la formación del hidróxido de zinc $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

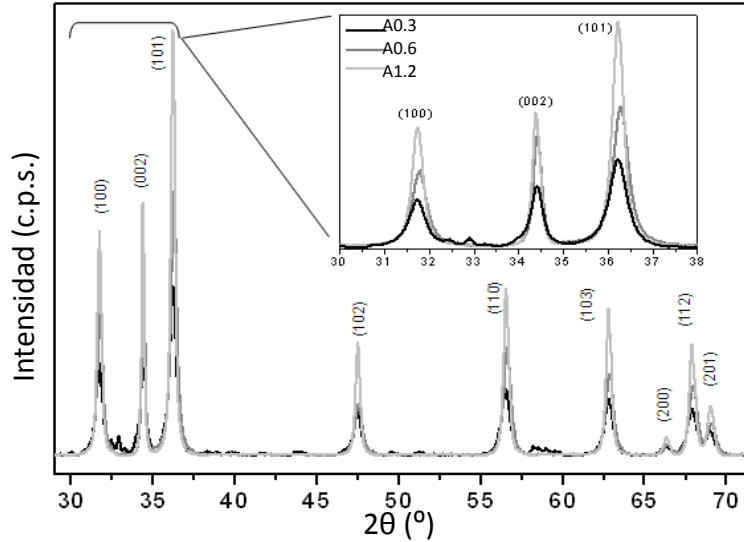


Figura 7. Difractogramas de rayos X pertenecientes a la serie A

La Figura 7 muestra los difractogramas de la serie A en la que se ve una variación en la relación de la intensidad entre los tres picos más intensos, $(10\bar{1}0)$, (0002) y $(10\bar{1}1)$, como se destaca en la Figura 7. Esta variación sugiere que existe un crecimiento preferencial en un eje haciendo que se exponga mayoritariamente un tipo de cara.

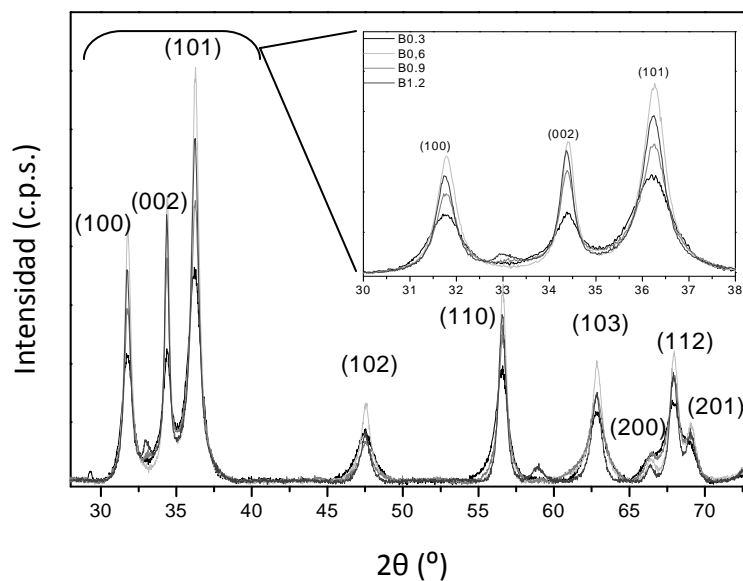


Figura 8. Difractogramas de rayos X perteneciente a la serie B

Por otra parte, en la Figura 8 se muestran los difractogramas de la serie B, en la que la relación de la intensidad entre los máximos $(10\bar{1}0)$, (0002) y $(10\bar{1}1)$ se mantiene constante a diferencia de lo ocurrido en la primera serie. Por lo tanto, se deduce que la morfología en esta serie no varía al cambiar el parámetro W.

Para analizar este aspecto más en detalle se calculó la relación de intensidades entre los picos $(0002)/(10\bar{1}1)$, ver Tabla 4, que nos da información sobre que tipo de cara se expone en la superficie del fotocatalizador. Un aumento en dicha relación indica una preferencia por el apilamiento a lo largo del eje c, haciendo que se favorezca la exposición de las caras no polares en la superficie. En la serie A, los valores varían desde 0,59 para la muestra A1.2, que presentaría la mayor proporción de caras polares hasta 0.79 para la muestra A0.6, con una mayor proporción de caras no polares. Este cambio se ha estudiado más en detalle con el uso de la microscopía electrónica de transmisión (TEM), que se describe en el apartado 3.1.3.

Para la serie B las variaciones son menores, sugiriendo una morfología similar entre las muestras y parecida a la que presenta la muestra A0.6, excepto, la muestra B0.3 que tiene una relación más próxima a la muestra A0.3.

Tabla 4. Relación $(0002)/(10\bar{1}1)$

Muestras	Relación Picos
<i>A0.3</i>	0.63
<i>A0.6</i>	0.79
<i>A1.2</i>	0.59
<i>B0.3</i>	0.62
<i>B0.6</i>	0.70
<i>B0.9</i>	0.79
<i>B1.2</i>	0.78

Por otro lado, a partir de los difractogramas también, se ha calculado el tamaño de cristal utilizando la ecuación de Scherrer recogida en el apartado 2.2.2. y cuyos resultados se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5. Tamaño de cristal

Muestras	Tamaño (nm)
<i>A0.3</i>	4.1
<i>A0.6</i>	7.5
<i>A1.2</i>	8.5
<i>B0.3</i>	1.9
<i>B0.6</i>	3.0
<i>B0.9</i>	2.4
<i>B1.2</i>	3.0

Los tamaños de partícula para ambas series están en el rango de los nanómetros. Sin embargo, son menores para la serie B. Como ya se apuntó, el empleo de metanol favorece la formación de micelas de menor tamaño en la microemulsión, que al realizarse con acuosa. Estos datos se correlacionan bien con los vistos en el apartado 3.1.1. donde se veía que el área BET era mayor en la serie B que para la serie A.

3.1.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

En la Figura 9 se muestran las imágenes de TEM y sus patrones de difracción obtenidos por la transformada de Fourier (FFT) correspondientes a las muestras de la serie A.

La imagen correspondiente a la muestra A0.3 indica la presencia de nanopartículas hexagonales con un tamaño alrededor de 5nm. El análisis de la difracción indica que el eje de zona es $[0001]$, exponiendo en mayor medida caras polares. Mientras que, la muestra A0.6 tiene una morfología más alargada semejantes a un ladrillo. El análisis de la difracción correspondiente es asignable al eje de zona es $[10\bar{1}1]$, lo cual indica un crecimiento más acusado a lo largo del eje c , exponiendo un mayor número de caras no polares que en la muestra anterior. Sin embargo, la morfología cambia radicalmente para la muestra A1.2, ya que son nanopartículas con forma de aguja donde la asignación al eje de zona $[0001]$ en la cara analizada indica un crecimiento en la dirección perpendicular al eje c , exponiendo principalmente caras polares.

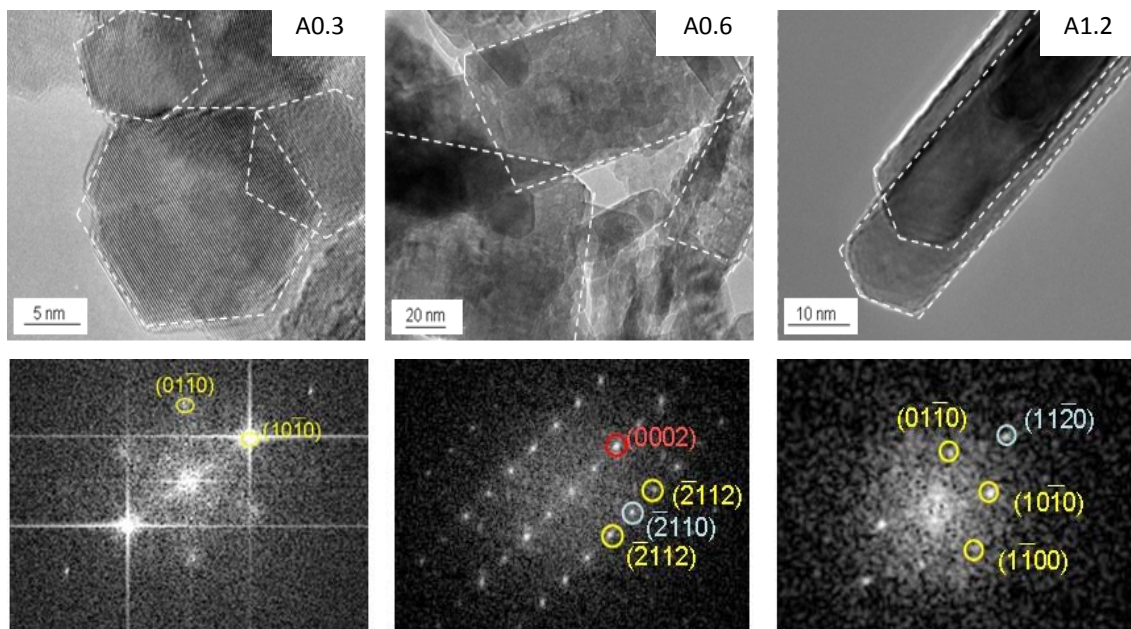


Figura 9. Imágenes TEM y patrones de FFT de las muestras de la serie A

En la Figura 10 se muestran las imágenes de TEM pertenecientes a la serie B. Esta serie al contrario de lo que pasaba para la serie A, conserva la morfología como ya se comentó en el apartado 3.1.2. Como se demuestra en la Figura 10, todas las muestras presentan una morfología alargada en forma de ladrillo similar, a la presentada en la muestra A0.6 (Figura 9). Esto se debe a que presentan una relación $(0002)/(10\bar{1}1)$ cercana a la de la A0.6.

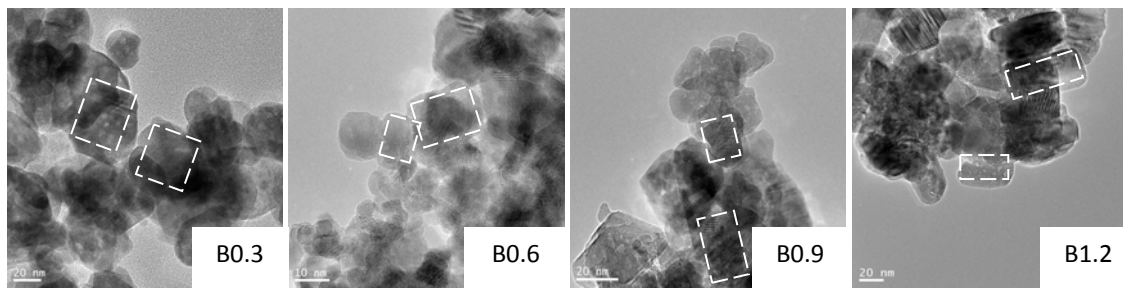
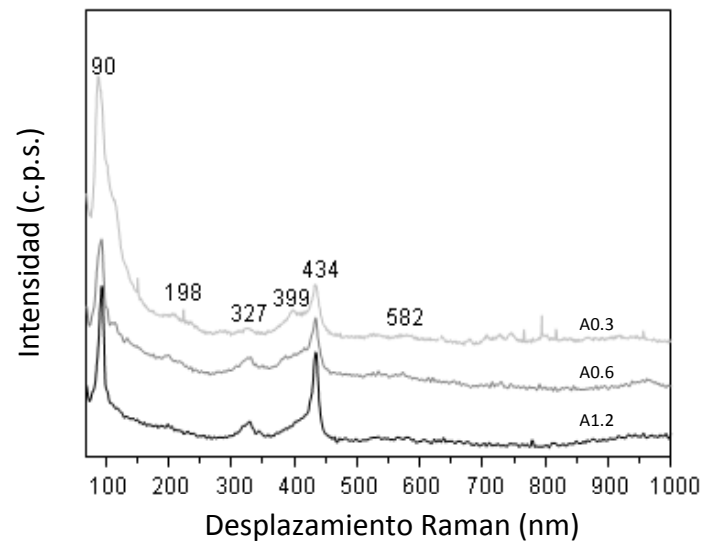


Figura 10. Imágenes TEM de las muestras de la serie B

3.1.4. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica eficaz para estudiar la cristalización, la estructura y los defectos estructurales de materiales nanoestructurados como los que hemos sintetizado en este trabajo. La Figura 11 recoge todos los espectros Raman realizados para nuestras muestras, en las que hemos estudiado diferentes puntos observando su homogeneidad.



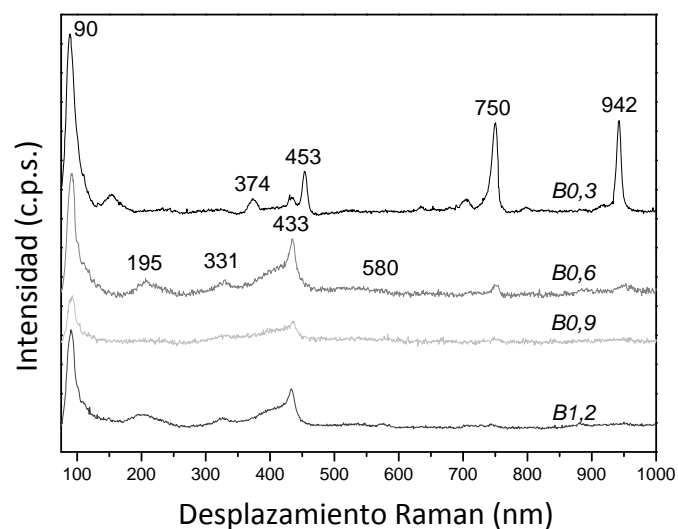


Figura 11. a) Espectros Raman de la serie A; b) Espectros Raman de la serie B

Todas las muestras presentan ZnO en la fase de wurtzita hexagonal confirmando lo observado en XRD. Para esta fase, los modos activos en Raman son A_1 , E_1 y E_2 , siendo los dos primeros polares, por lo que se dividen en modos longitudinales (LO) y transversales (TO)^{27,28,29}.

El pico más característico de esta fase es el de $433\text{--}453\text{ cm}^{-1}$ que se puede asignar al modo E_{2H} . Otros picos relacionados con el modo E_2 son el de 90 cm^{-1} , asignable al E_{2L} , el de 195 cm^{-1} al $2E_{2L}$ y el de $331\text{--}327\text{ cm}^{-1}$ al $E_{2H}\text{--}E_{2L}$. Estos dos últimos picos son multifonónicos. Para el modo A_1 sólo se observa su pico a 374 cm^{-1} , correspondiente al transversal (A_{1T}). Por otra parte, para el modo E_1 sólo se observa su pico a 580 cm^{-1} , correspondiente al longitudinal (E_{1L}), que se asocia con la presencia de defectos estructurales como zinc intersticial y vacantes de oxígeno o impurezas. Por último, se pueden observar otros dos picos que son asignables a distintos procesos multifonónicos como es el de 750 cm^{-1} al $2A_{1T}$ y 980 cm^{-1} al $2TO$.

Por lo tanto, podríamos decir que la serie A, Figura 11a, por la baja intensidad del pico E_1 y por la ausencia de diferencias acusadas entre las muestras en relación al número y naturaleza de los defectos, no presenta defectos estructurales. Sin embargo, las muestras de la serie B, Figura 11b, presentan un pico más intenso a 580cm^{-1} por lo que existirán defectos estructurales siguiendo la siguiente secuencia: B1.2>B0.6>B0.9>B0.3.

3.1.5. Fotoemisión de Rayos X (XPS)

Los datos obtenidos por la fotoemisión de rayos X se han analizado utilizando el programa *CasXPS*, versión 2.3.15dev87 y el programa *Fityk*, versión 0.9.8. para obtener información sobre las especies presentes en la superficie y los posibles efectos estructurales presentes en la misma.

El experimento se realiza en el intervalo de energía de 0 a 1100 eV, en el cual aparece a 550-520 eV la contribución perteneciente al orbital 1s del oxígeno, que es la contribución estudiada. Esta contribución se puede descomponer en dos gaussianas, siendo la que está centrada a menor energía, O(II), atribuible a los iones O^{2-} estructurales, mientras que la de mayor energía, O(I), se debe al oxígeno de los grupos hidroxilos o a un estado intermedio entre los iones O^{2-} y O^- . Es decir, cuanto mayor sea el porcentaje de la gaussiana O(I), mayor será el número de defectos presentes en la muestra³⁰.

En la Figura 12 se presenta la deconvolución por medio de dos gaussianas de la contribución del orbital 1s del oxígeno para las muestras A0.3 y B0.3 ya que son las muestras más opuestas de la serie.

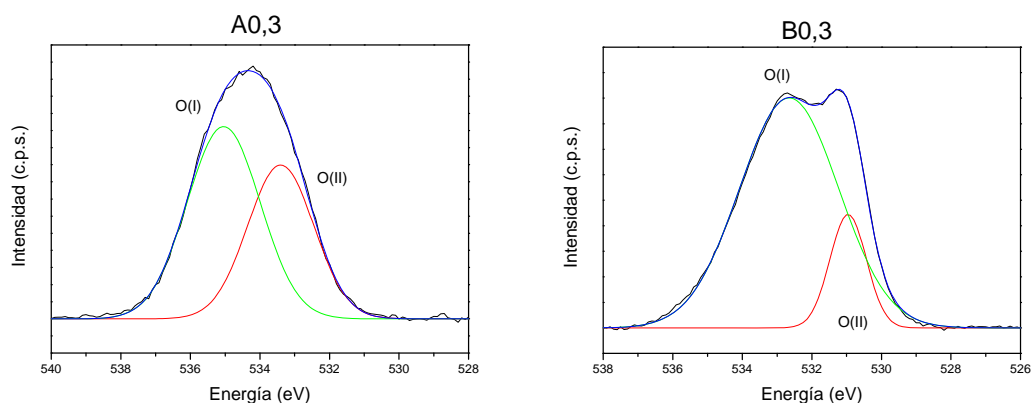


Figura 12. Espectros XPS en el intervalo 540-526 y su deconvolución para las muestras A0.3 y B0.3

En la Tabla 6 se recoge el porcentaje de contribución de la gaussiana O(I) para cada muestra. En la serie A, como ya se ha comentado, el número de defectos es despreciable; por ello tienen el menor porcentaje para la contribución O(I), excepto la muestra A0.6 que tiene un valor cercano a las muestras de la serie B, debido a la semejanza que tienen en la morfología. Mientras que, la serie B tiene unos porcentajes superiores que van desde el 74% para la muestra B0.9 al 89% para la muestra B0.3. La muestra B0.3 no mostraba casi defectos en el Raman, pero sí por esta técnica debido a su pequeño tamaño de partícula.

Para conocer la contribución de los hidroxilos en la gaussiana O(I), se estudia si existe una relación lineal entre el inverso del cuadrado del radio de la partícula ($1/R^2$) y el porcentaje de la gaussiana O(I). Esta relación si es lineal indica que al aumentar la superficie también lo hace el número de hidroxilos presente en los fotocatalizadores. Sin embargo, para estas muestras no es lineal, lo que señala que el número de hidroxilos no es la contribución principal para esta gaussiana, sino que la contribución mayoritaria es la presencia de defectos estructurales.

Tabla 6. Porcentaje de la gaussiana O(I)

Muestras	% O(I)
A0.3	58
A0.6	77
A1.2	56
B0.3	89
B0.6	77
B0.9	74
B1.2	78

3.1.6. Espectroscopia Ultravioleta-Visible

En la Tabla 7 se muestran los *bandgap* (E_g) de los semiconductores en polvo que se han sintetizado. El cálculo del E_g se ha realizado considerando que el ZnO presenta principalmente una transición directa tal y como se explica en el apartado 2.2.6.

Tabla 7. Bandgap de las muestras

Muestras	E_g (eV)
A0.3	3.35
A0.6	3.33
A1.2	3.31
B0.3	3.34
B0.6	3.32
B0.9	3.34
B1.2	3.33

La conclusión de estos datos es que no existen diferencias entre ambas series, ni al cambiar el parámetro W, ya que todos los E_g son bastante próximos al *bandgap* teórico del ZnO que es de 3.37 eV,⁵ demostrando que dichas muestras sólo serán activas con luz ultravioleta.

3.2. Actividad fotocatalítica

En las Figuras 13 y 14 se presentan los resultados de la velocidad de reacción del isopropanol, bajo luz ultravioleta, para las distintas muestras de cada serie. Los principales productos de la reacción fueron dióxido de carbono, acetona y metano.

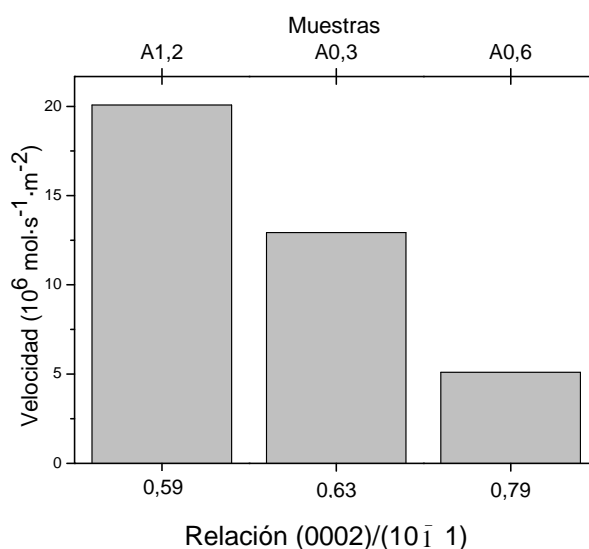


Figura 13. Resultados experimentales de la fotooxidación del isopropanol de la serie A

En la serie A, Figura 13, se observa que existe una correlación entre la velocidad de fotodegradación y el tipo de superficies expuestas. Así, a mayor proporción de caras polares expuestas, es decir, para un menor valor de la relación $(0002)/(10\bar{1} 1)$, aumenta la velocidad de reacción. La relación entre las caras polares y apolares es importante pues determina el flujo de los huecos y electrones fotogenerados que van a iniciar, respectivamente, las etapas de oxidación y reducción de la reacción fotocatalítica.

En conclusión, los resultados demuestran la gran relevancia que tiene la presencia simultánea de las caras polares y apolares en una relación adecuada, ya que se optimiza el rendimiento fotocatalítico.

Por otro lado, los datos de la velocidad de reacción para la serie B se presentan en la Figura 14, de forma cualitativa se ve que la muestra más activa es la B0.3. Esta alta actividad se correlaciona con un alto porcentaje de la gaussiana O(I), como se vio en el apartado 3.1.5. Un elevado número de defectos estructurales facilita tanto la química de superficie como la localización de carga, limitando el proceso de recombinación. La mejora en la química de superficie y de localización de carga hacen que el flujo de huecos y electrones generados sea el óptimo, obteniendo una elevada actividad fotocatalítica.

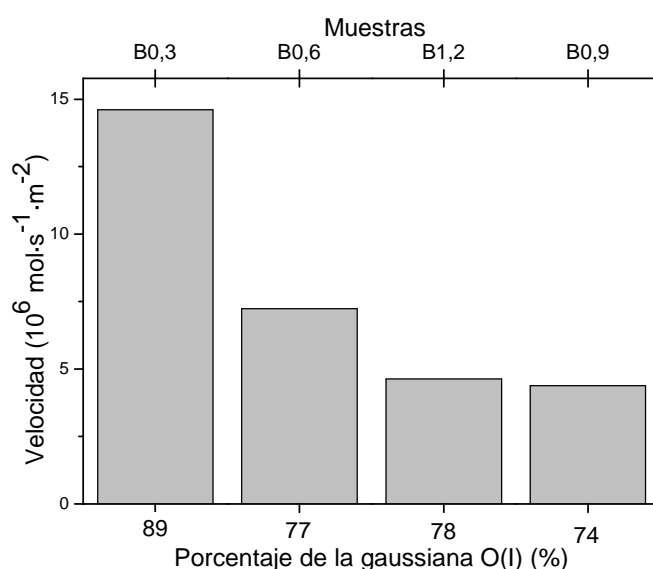


Figura 14. Resultados experimentales de la fotooxidación del isopropanol de la serie B

El resto de muestras pertenecientes a la serie B forman un grupo en el que el número de defectos estructurales es muy parecido y no se puede discernir entre ellas cómo les afecta la presencia y la evolución de los mismos.

La relación entre los defectos estructurales y sus propiedades electrónicas de interés en el manejo de carga (huecos y electrones) es difícil de definir inequívocamente en los sistemas presentados y se deberá estudiar en mayor profundidad. Para ello, se ha planteado como posible trabajo futuro realizar un estudio de las muestras de la serie B en DRIFTS para interpretar los efectos de los defectos estructurales en la interacción del isopropanol, tanto en presencia como en ausencia de luz, en condiciones de reacción.

4. Conclusiones

1. Se confirma que la síntesis de ZnO por microemulsión inversa es un método eficaz en la obtención de muestras nanocristalinas con una distribución de tamaño de partícula relativamente homogéneo. Esta síntesis ha dado lugar a materiales con estructura wurtzita, con un tamaño de cristal entre 1.9 y 8.5 nm y un área superficial en el intervalo $23\text{-}47\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.
2. El intervalo en el tamaño de partícula se debe a la fase polar que se ha utilizado durante la síntesis, correspondiendo los valores más bajos de tamaño a la serie B donde se ha utilizado metanol. Por lo tanto, dicha serie tiene los valores más altos para el área superficial.
3. Variando el parámetro W en la serie A se consiguen diferentes morfologías desde partículas con forma de agujas en la muestra A1.2, a forma hexagonal-plana en la muestra A0.3 pasando por una morfología intermedia en forma de ladrillo para la A0.6. Sin embargo, en la serie B la variación del parámetro W no afecta a la morfología, sino a las propiedades estructurales de los mismos haciendo que existan defectos estructurales.
4. El único parámetro que no se ve afectado por ninguna de las variaciones realizadas en este trabajo es el *bandgap* de las muestras, el cual es muy cercano al E_g teórico para el ZnO (3.37eV).
5. En la serie A la actividad para la fotooxidación de isopropanol viene determinada por la relación entre la exposición de caras polares y no polares, ya que determina el flujo de los huecos y electrones fotogenerados. En esta serie, a menor relación $(0002)/(10\bar{1}1)$ mayor es la actividad fotocatalítica de la muestra.
6. La actividad de la serie B en la fotooxidación de isopropanol se relaciona con la presencia de defectos estructurales, los cuales facilitan la separación entre los huecos y los electrones fotogenerados. Por lo tanto, a mayor porcentaje de la gaussiana O(1) estudiada por XPS mayor será la actividad de la muestra.

5. Referencias Bibliográficas

1. X. Shen, Y. Zhao, Z. Chen, *Atmos. Environ.* 68 (2013) 297.
2. M. D. Hernández. *Relación entre estructura y actividad fotocatalítica en TiO₂ nanocrystalino modificado con Zr*. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid (2006)
3. A. Kubacka, M. Fernández-García, G. Colón, *Chem. Rev.*, 112 (2012) 1555.
4. P. Jongnavakit, P. Amornpitoksuk, S. Suwanboon, T. Ratana, *Thin Solid Films*, 520 (2012) 5561.
5. J. Yu, X. Yu, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 4902.
6. C. G. Van de Walle, A. Janotti, *Rep. Prog. Phys.* 72 (2009) 126501.
7. J. Goldberger, D. J. Sirbuly, M. Law, P. D. Yang, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 9.
8. H. Kind, H. Q. Yan, B. Messer, M. Law, P. D. Yang, *Adv. Mater.* 14 (2002) 158.
9. M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Q. Yan, Y. Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. D. Yang, *Science* 292 (2001) 1897.
10. C. S. Rout, A. R. Raju, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, *Solid State Commun.* 138 (2006) 136.
11. P. Duran, F. Capel, J. Tartaj, C. Moure, *Adv. Mater.* 14 (2002) 137.
12. R. Marczak, F. Werner, R. Ahmad, V. Lobaz, D. M. Guldi, W. Peukert, *Langmuir* 27 (2011) 3920.
13. A. McLaren, T. Valdes-Solis, G. Li, S. C. Tsang, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 12540.
14. G. R. Li, T. Hu, G. L. Pan, T. Y. Yan, X. P. Gao, H. Y. Zhu, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 11859.
15. L. Xu, Y. L. Hu, C. Pelligra, C. H. Chen, L. Jin, H. Huang, S. Sithambaram, M. Aindow, R. Joesten, S. L. Suib, *Chem. Mater.* 21 (2009) 2875.
16. N. Kislov, J. Lahiri, H. Verma, D. Y. Goswami, E. Stefanakos, M. Batzill, *Langmuir* 25 (2009) 3310.
17. D. Kulkarni, I. E. Wachs, *Appl. Catal. A: General* 237 (2002) 121.
18. S. Eriksson, U. Nylén, S. Rojas, M. Boutonnet, *Applied Catalysis A: General* 265 (2004) 207.

19. M. Fernández-García, X. Wang, C. Belver, J. C. Hanson, J. A. Rodriguez, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 674.
20. S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309.
21. M. Faraldos, C. Goberna, *Técnicas de caracterización de materiales*, Cap. 12, 2ª edición, Biblioteca de Ciencias (2012).
22. M. J. Yacamán, M. Avalos-Borja, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 34 (1992) 55.
23. C. V. Raman, K. S. Krishnan, *Nature* 121 (1928) 501.
24. F. Fresno. *Síntesis, caracterización y actividad fotocatalítica de TiO₂ nanocristalino dopado con Sn*. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid (2006).
25. M. Faraldos, C. Goberna, *Técnicas de caracterización de materiales*, Cap. 11, 2ª edición, Biblioteca de Ciencias (2012).
26. M. Faraldos, C. Goberna, *Técnicas de caracterización de materiales*, Cap. 2, 2ª edición, Biblioteca de Ciencias (2012).
27. A. Umar, B. K. Kim, J. J. Kim, Y. B. Hahn, *Nanotechnology* 18 (2007) 175606.
28. A. Umar, E. K. Suh, Y. B. Hahn, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 3478.
29. A. Umar, A. Al. Hajry, S. Al-Heniti, Y. B. Hahn, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 8 (2008) 1.
30. N. Asakuma, T. Fukui, M. Toki, K. Awazuc, H. Imai, *Thin Solid Films* 445 (2003) 284.